

**PHOTOSENSITIVE COMPOSITION AND ELEMENT USING THE SAME AND
PHOTOCHROMIC COMPOUND****Publication number:** JP9241263**Publication date:** 1997-09-16**Inventor:** TANAKA MITSUGI; AONO TOSHIAKI; SATOMURA
MASATO; ICHIJIMA YASUSHI**Applicant:** FUJI PHOTO FILM CO LTD**Classification:****- International:** G03C1/685; C07D491/10; C07D498/10; C07D498/20;
C07D513/10; C09K9/02; C07D513/10; G03C1/685;
C07D491/00; C07D498/00; C07D513/00; C09K9/02;
C07D513/00; (IPC1-7): C07D513/10; C07D498/10;
C07D491/10; C07D498/20; C09K9/02; G03C1/685**- European:****Application number:** JP19960047207 19960305**Priority number(s):** JP19960047207 19960305**Report a data error here****Abstract of JP9241263**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photosensitive composition, comprising a new compound represented by a specific formula, having high color developing properties at high temperatures and useful for various dimming, displaying, coloring and recording applications. **SOLUTION:** This photosensitive composition contains a compound of the formula [X and Y are each an atomic group required to form a (substituted) aromatic hydrocarbon ring or an unsaturated heterocyclic ring; D is N or H; E is O or S; R1 to R3, G and J are each H or a substituent group; R4 is H or a substituent group] therein. The compound is preferably emulsified and dispersed in a hydrophilic polymer and is preferably obtained by reacting, e.g. methyleneindoline derivative (e.g. 1,3,3-trimethyl-2-methyleneindoline) with an o-hydroxynitroso aromatic ring (e.g. 1-nitroso-3-phenylcarbamoyl-2-naphthol).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-241263

(43) 公開日 平成9年(1997)9月16日

(51) Int.Cl. ^a	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 498/10			C 0 7 D 498/10	S
491/10			491/10	
498/20			498/20	
C 0 9 K 9/02			C 0 9 K 9/02	B
G 0 3 C 1/685			G 0 3 C 1/685	

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-47207

(22) 出願日 平成8年(1996)3月5日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 田中 貢

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 青野 俊明

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 里村 正人

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性組成物及びそれを用いた要素及びフォトクロミック化合物

(57) 【要約】

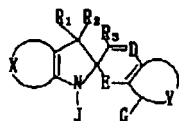
【課題】高温での発色濃度が高いフォトクロミックな感光性組成物および新規なフォトクロミック化合物を提供する。

【解決手段】一般式(1)で示されるフォトクロミック化合物(1)を有することを特徴とする感光性組成物。

(式中、XおよびYは置換基を有してもよい芳香族炭化水素環又は不飽和複素環を形成するのに必要な原子群を表わし、Dは窒素原子又はCHを表わし、Eは酸素原子又は硫黄原子を表わし、R₁、R₂、R₃、GおよびJは水素原子又は置換基を表わす。但し、GおよびJの少なくとも一方は-NH(R₄)又は-OHをその中に有する置換基を表わす。R₁とR₂は一緒になって環形成してもよい。R₄は水素原子又は置換基を表わす。)

【化1】

一般式(1)

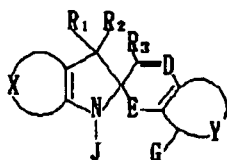


【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1) で示されるフォトクロミック化合物 (1) を有することを特徴とする感光性組成物。

【化 1】

一般式 (1)



式中、X および Y は置換基を有してもよい芳香族炭化水素環又は不飽和複素環を形成するのに必要な原子群を表わし、D は窒素原子又は CH を表わし、E は酸素原子又は硫黄原子を表わし、R₁、R₂、R₃、G および J は水素原子又は置換基を表わす。但し、G および J の少なくとも一方は -NH (R₄) 又は -OH をその中に有する置換基を表わす。R₁ と R₂ は一緒になって環形成してもよい。R₃ は水素原子又は置換基を表わす。

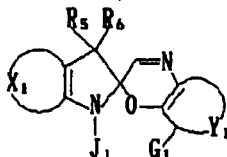
【請求項 2】 フォトクロミック化合物 (1) が親水性ポリマー中に乳化分散されていることを特徴とする請求項 1 記載の感光性組成物。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 記載の感光性組成物を基体上に担持した要素。

【請求項 4】 下記一般式 (2) で示されるフォトクロミック化合物 (2)。

【化 2】

一般式 (2)



式中、X₁ および Y₁ は置換基を有してもよい芳香族炭化水素環又は不飽和複素環を形成するのに必要な原子群を表わし、R₅、R₆、R₇、G₁ および J₁ は水素原子又は置換基を表わす。但し、G₁ および J₁ の少なくとも一方は -NH (R₈) をその中に有する置換基を表わす。R₅ と R₆ は一緒になって環形成してもよい。R₇ は水素原子又は置換基を表わす。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、フォトクロミック化合物を利用した各種の調光、表示、着色及び記録用として有用な感光性組成物及びそれを用いたフォトクロミックな特性をもつ要素及び新規フォトクロミック化合物に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、フォトクロミック化合物が光記録、表示あるいは調光材料用として注目され、例えば P

hotochromism, Molecule and Systems (Ed. by H. Durr, H. Bouas Laurent, Elsevier, New York 1989) などの成書に記載されているように種々の化合物が開発されてきた。インドリノスピロ系化合物 (特にインドリノスピロオキサジン系化合物) は発色、消色の速さ、発色濃度の高さなどにおいて、他系統の化合物より格段に優れていることから、数多くの出願がなされてきた。例えば特開平 1-106888 号、US 4,931,219 号などが挙げられる。しかしながらこれらのインドリノスピロ系化合物は、高温 (40° ~ 50°C) での発色性が低いという大きな欠点を有していた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は上記の欠陥を克服した高温での発色性の高いフォトクロミックな感光性組成物及びその感光性組成物を基体上に担持した要素及び新規なフォトクロミック化合物を提供することにある。

【0004】

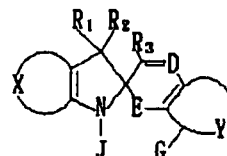
【課題を解決するための手段】 本発明の目的は以下の方法によって達成された。

(1) 下記一般式 (1) で示されるフォトクロミック化合物 (1) を有することを特徴とする感光性組成物。

【0005】

【化 3】

一般式 (1)



【0006】 式中、X および Y は置換基を有してもよい芳香族炭化水素環又は不飽和複素環を形成するのに必要な原子群を表わし、D は窒素原子又は CH を表わし、E は酸素原子又は硫黄原子を表わし、R₁、R₂、R₃、G および J は水素原子又は置換基を表わす。但し、G および J の少なくとも一方は -NH (R₄) 又は -OH をその中に有する置換基を表わす。R₁ と R₂ は一緒になって環形成してもよい。R₃ は水素原子又は置換基を表わす。

(2) フォトクロミック化合物 (1) が親水性ポリマー中に乳化分散されていることを特徴とする前記 (1) 項記載の感光性組成物。

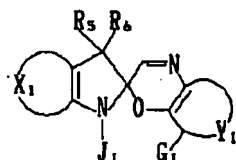
(3) 前記 (1) 又は (2) 項記載の感光性組成物を基体上に担持した要素。

(4) 下記一般式 (2) で示されるフォトクロミック化合物。

【0007】

【化 4】

一般式(2)



【0008】式中、 X_1 および Y_1 は置換基を有してもよい芳香族炭化水素環又は不飽和複素環を形成するのに必要な原子群を表わし、 R_5 、 R_6 、 G_1 および J_1 は水素原子又は置換基を表わす。但し、 G_1 および J_1 の*10

*少なくとも一方は-NH (R_7)をその中に有する置換基を表わす。 R_5 と R_6 は一緒になって環形成してもよい。 R_7 は水素原子又は置換基を表わす。

【0009】

【発明の実施の形態】上記一般式(1)、(2)について更に説明する。 X 、 Y 、 X_1 、 Y_1 により形成される環として以下が挙げられる。

【0010】

【化5】

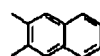
K-1



K-2



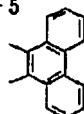
K-3



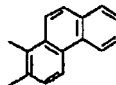
K-4



K-5



K-6



K-7



K-8



K-9



K-10



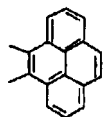
K-11



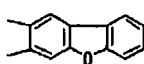
K-12



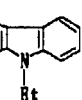
K-13



K-14



K-15



【0011】環上の置換基としては置換されてもよいアルキル基(好ましくは $C_1 \sim C_{10}$)、ハロゲン原子、置換されてもよいアルコキシ基(好ましくは $C_1 \sim C_{10}$)、ニトロ基、シアノ基、エステル基(好ましくは $C_2 \sim C_{10}$)、スルファモイル基(好ましくは $C_1 \sim C_{10}$)、スルフォニルアミノ基($C_1 \sim C_{10}$)、カルバモイル基(好ましくは $C_2 \sim C_{10}$)、アシル基(好ましくは $C_1 \sim C_{10}$)、アシルアミノ基(好ましくは $C_1 \sim C_{10}$)、スルホニル基(好ましくは $C_1 \sim C_{10}$)、置換されてもよいアミノ基(好ましくは $C_0 \sim C_{10}$)、カルボキシ基、スルフォ基、パーフルオロアルキル基(好ましくは $C_1 \sim C_{10}$)、チオアルキル基(好ましくは $C_1 \sim C_{10}$)、アリール基(好ましくは $C_6 \sim C_{11}$)が挙げられる。 X 、 X_1 により形成される環の中で好ましいものはK-1又はK-2であり、 Y 、 Y_1 により形成され

る環の中で好ましいものはK-2である。

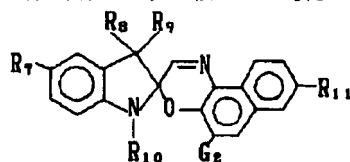
【0012】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 J 、 J_1 で表わされる置換基としては、置換されてもよいアルキル基(好ましくは $C_1 \sim C_{10}$)が挙げられる。アルキル基の置換基としては、ハロゲン原子、アルコキシ基(好ましくは $C_1 \sim C_{10}$)、ニトロ基、シアノ基、エステル基(好ましくは $C_2 \sim C_{10}$)、スルファモイル基(好ましくは $C_1 \sim C_{10}$)、スルフォニルアミノ基(好ましくは $C_1 \sim C_{10}$)、カルバモイル基(好ましくは $C_2 \sim C_{10}$)、アシル基(好ましくは $C_1 \sim C_{10}$)、アシルアミノ基(好ましくは $C_1 \sim C_{10}$)、スルホニル基(好ましくは $C_1 \sim C_{10}$)、置換されてもよいアミノ基(好ましくは $C_0 \sim C_{10}$)、カルボキシ基、スルフォ基、パーフルオロアルキル基(好ましくは $C_1 \sim C_{10}$)、チオアルキル基(好ましくは $C_1 \sim C_{10}$)、アリール基(好ま

しくはC₆～C₁₁)が挙げられる。

【0013】R₄、R₇で表わされる置換基としては、置換されてもよいアルキル基(好ましくはC₁～C₁₀)、アリール基(好ましくはC₆～C₁₁)、ヘテロ環基(好ましくはC₃～C₁₁)が挙げられる。G、G₁中の-NH(R₄)又は-OHは直接環に結合するか又はG、G₁が環と結合している位置からα、β又はγに位置することが好ましい。-NH(R₄)は-CONH(R₄)の形でG、G₁中に存在することが好ましい。一般式(2)で表わされる新規な化合物は特に高温での発色性*10 【化6】

*が高く、好ましい。一般式(1)または(2)で表わされる化合物はメチレンインドリン誘導体とオルトヒドロキシニトロ芳香環(またはヘテロ環)を反応させる一般的な合成法(例えば Photochromism, Molecule and Systems, p.506～507, Ed. by H. Durr, H. Bouas Laurant, Elsevier, New York 1989に記載されている)などにより合成できる。以下に一般式(1)または(2)で表わされる化合物の具体例を示す。

【0014】

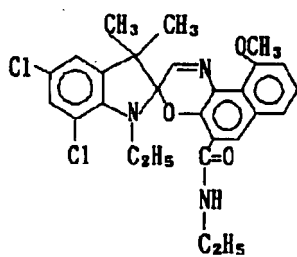


化合物No.	R ₇	R ₈	R ₉	R ₁₀	R ₁₁	G ₂
C-1	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	-CONH-
C-2	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	-CONH-C ₄ H ₉
C-3	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	-CONH-C ₃ H ₁₁ -iso
C-4	Cl	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₁₃	OCH ₃	-CON-OH CH ₃
C-5	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ -	H	-CONH-
C-6	H	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₂ -OCH ₃	H	-CONH-OH
C-7	H	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ -iso	-SO ₂ NHC ₄ H ₉	-SO ₂ NHC ₄ H ₉
C-8	H	CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇	H	-NHCOCH ₃
C-9	H	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₁₃	H	-OH
C-10	H	CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₁₁	H	-NHCO-
C-11	H	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	H	-NHCO-
C-12	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	-OCH ₂ CH ₂ -OH
C-13	H	CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇	H	-OCH ₂ CH ₂ CH ₂ -OH
C-14	H	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₂ -OH	H	H
C-15	H	CH ₃	CH ₃	CH ₂ -CONHC ₃ H ₁₁ -iso	H	H
C-16	H	CH ₃	CH ₃	~	H	-CONH-

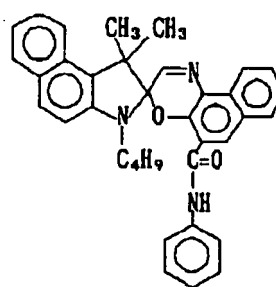
【0015】

【化7】

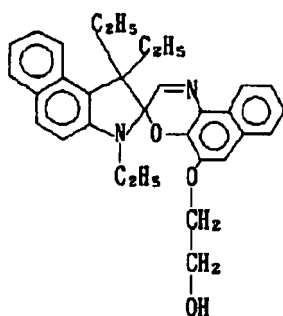
C-17



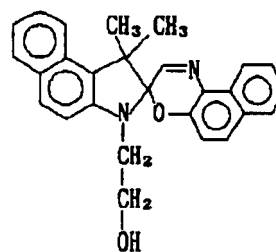
C-18



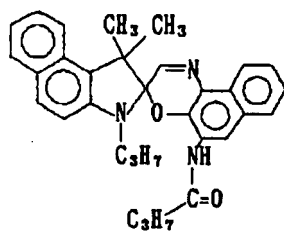
C-19



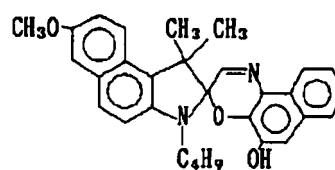
C-20



C-21



C-22



【0016】

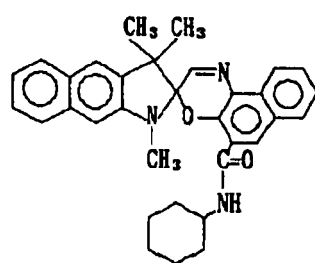
【化8】

(6)

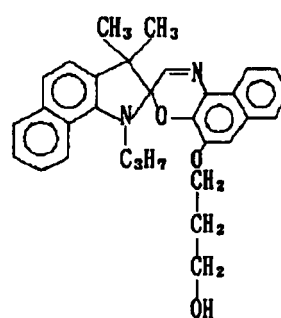
特開平9-241263

10

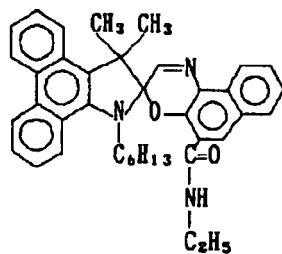
C-23



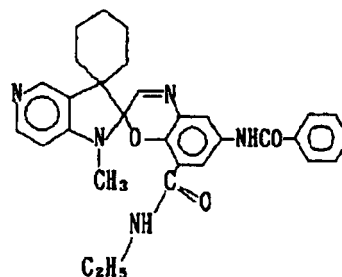
C-24



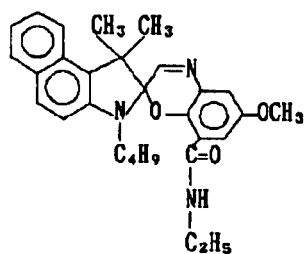
C-25



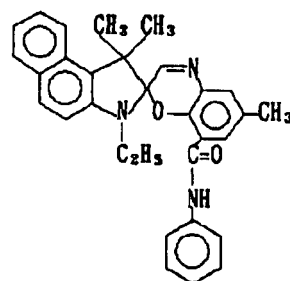
C-26



C-27



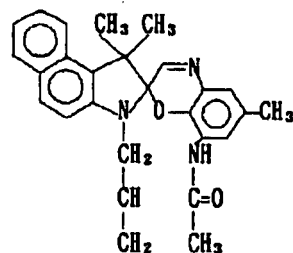
C-28



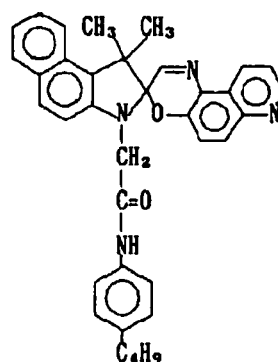
[0017]

[化9]

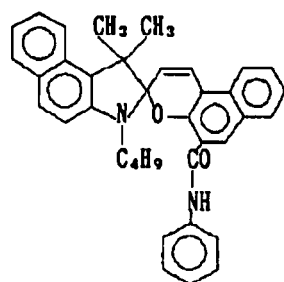
C-29



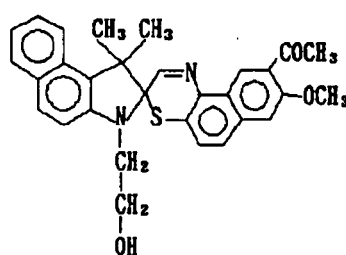
C-30



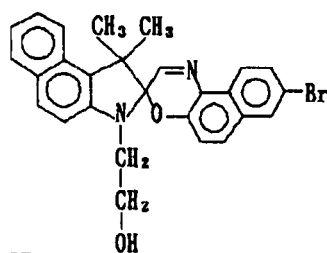
C-31



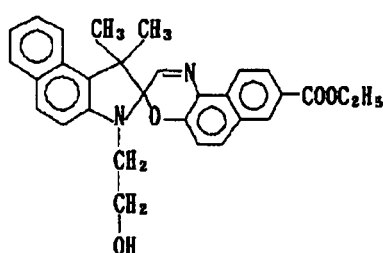
C-32



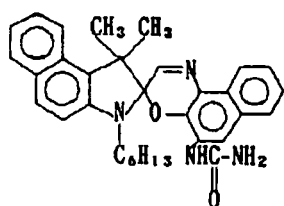
C-33



C-34



C-35



【0018】本発明の特定の骨格を有するフォトクロミックな特性をもつ化合物及び必要に応じて併用される有機溶剤および添加物よりなる感光性組成物を透明な基体上に担持する形態としては、以下のものが挙げられる。

(1) フォトクロミック化合物および必要に応じて併用される添加物を有機溶剤に溶解した液相を直接透明フィルム又はガラス等で挟んだ積層体。

(2) フォトクロミック化合物および必要に応じて併用される添加物を有機溶剤に溶解した液相を親水性ポリマー中に乳化分散し、基体上に塗設したもの。

【0019】(3) フォトクロミック化合物および必要

40 に応じて併用される添加物を有機溶媒とともに疎水性ポリマー中に溶解し、熔融成形、又は基体上に各種方法により塗設したもの。

(4) フォトクロミック化合物および必要に応じて併用される添加物を有機溶剤に溶解した液相をマイクロカプセル化し、バインダーと共に基体上に担持した塗布物。

(5) フォトクロミック化合物、必要に応じて併用される添加物を有機溶剤に溶解した液相を合成高分子樹脂壁を用いてマイクロカプセル化し、バインダーとともに基体上に担持したもの。

50 上記各方法において、フォトクロミック化合物の発色及

び消色速度の速さ、製造上の安全性、簡易性等の観点より(2)(4)の態様が好ましい。

【0020】本発明の感光性組成物は有機溶媒に溶解して用いるか、乳化分散して用いるが、乳化分散する際に溶解する高沸点有機溶媒としては、水に事実上不溶で、沸点190℃以上、300℃以下程度のものが好ましい。この種の有機物質としては、カルボン酸エステル類、リン酸エステル類、カルボン酸アミド類、エーテル類、フェノール類、アニリン類、アセタール類、ケタール類、アルコール類、置換炭化水素類及び界面不活性な疎水性有機重合体などの中から選ぶことができる。その具体的な例を挙げるとフタル酸ジブチル、フタル酸ジイソオクチル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ジメトキシエチル、アジピン酸ジ-n-ブチル、アゼレン酸ジイソオクチル、クエン酸トリブチル、ラウリン酸ブチル、セバシン酸ジブチル、リン酸トリシクロヘキシル、リン酸トリブチル、リン酸トリイソオクチル、N、N-ジエチルカブリン酸アミド、N、N-ジメチルバルミチン酸アミド、

【0021】ブチル-(m-ペンタデシル)フェニルエーテル、エチル-(2,4-ジ-tert-ブチル)フェニルエーテル、2,5-ジアミルフェノール、2-n-ブトキシ-5-tert-オクチルアニリン、塩素化パラフィン、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリ(エチルメタクリレート)、ポリ(エチルアクリレート)、ポリ(シクロヘキシルメタクリレート)、ポリ(N-tert-ブチルアクリルアミド)、ポリ(N-tert-オクチルアクリルアミド)、ジトリルエタン、イソプロピルナフタレン、キシリルフェニルエタン、ジトリルエーテル、ブチルアニソール、ペンタエリスリトールジメチルアセタール、ベンジルモルフォリン、オリゴブチレンオキシドなどがある。また乳化分散する際ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール等のポリマーを高沸点有機溶媒のかわりに用いるか、又は高沸点有機溶媒と共に用いてもよい。

【0022】本発明においては、フォトリソミック化合物を溶解するために、上記の高沸点有機物質の他に、低沸点有機溶媒(130℃以下の沸点を有する)を使用してもよい。それらの有機溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、ブチルアルコール、メチルエチルケトン、ペンタノン、シクロヘキサノン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキサイドなどがその例として挙げられる。高沸点及び低沸点有機溶媒の好ましい総使用量は分散するフォトリソミック化合物の重量の0.1~100倍量である。又、本発明のフォトリソミック化合物を乳化分散するにあたって、国際特許公開WO93/3420号に記載のように、界面活性剤を増量して微細分散したのち、水洗により過剰の界面活性剤を除去する方法も有効である。該補

助溶剤又は界面活性剤は公知の方法で除去することができる、例えば米国特許第2322027号、同2801171号、同2946360号、同3396027号、同4233397号等があげられる。

【0023】本発明のフォトリソミック化合物を含む組成物の分散方法としては、具体的には、下記のいずれかの方法で溶液状態に保ったフォトリソミック化合物を、水または親水性ポリマー水溶液と混合することによって、調製することができる。必要があれば分散物粒子のサイズをマイクロレベルからサブマイクロレベルに更に微細にするために、下記のような分散機を用いても良い。

【0024】分散機としては、大きな剪断力を有する高速攪拌型分散機、高強度の超音波エネルギーを与える分散機などがある。具体的には、コロイドミル、ホモジナイザー、毛細管式乳化装置、液体サイレン、電磁歪式超音波発生機、ボールマン笛を有する乳化装置などがある。本発明で使用するのに好ましい高速攪拌型分散機は、ディゾルバー、ポリトロン、ホモキサー、ホモブレンドー、ケディミル、ジェットアジターなどである。これらに於いては分散作用する要部が液中で高速回転するタイプの分散機である。高速攪拌型分散機は、ディゾルバーないしは高速インペラー分散機なども用いられる。特開昭55-129136号にも記載されているように、高速で回転する軸に鋸歯状のブレードを交互に上下方向に折り曲げたインペラーを装着して成るのも好ましい一例である。

【0025】フォトリソミック化合物の乳化分散物を調製する際には、種々のプロセスに従うことができる。フォトリソミック化合物を有機溶媒に溶解するときは、上記の高沸点有機物質または低沸点有機溶媒の中から選択された一種、又は二種以上の任意の複数成分混合物に溶解し、次いで親水性ポリマーの存在下で、水中又は親水性ポリマー水溶液中に乳化分散せしめる手法が一般的である。フォトリソミック化合物含む油性液と、水性液との混合方法としては、攪拌下に水性液中に油性液を加える所謂順混合法でも、その逆の逆混合法でもよい。

【0026】本発明においては、フォトリソミック化合物の組成物を水中又は親水性ポリマー水溶液中のいずれにおいても安定に分散することができるが、親水性ポリマー水溶液中に分散することが好ましい。水中に分散する場合には、分散後塗布時に親水性ポリマー水溶液を添加することが好ましい。親水性ポリマーとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性ポリマーも用いることができる。例えば、ゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類等の如きセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体などの糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポ

リビニールアルコール部分アセタール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。

【0027】ゼラチンとしては石灰処理ゼラチンのほか、酸処理ゼラチンを用いてもよく、ゼラチン加水分解物、ゼラチン酵素分散物も用いることができる。ゼラチン誘導体としては、ゼラチンに例えば酸ハライド、酸無水物、イソシアナート類、プロモ酢酸、アルカンサルトン類、ビニルスルホンアミド類、マレイミド化合物類、ポリアルキレンオキシド類、エポキシ化合物類等種々の化合物を反応させて得られるものが用いられる。親水性ポリマーの使用量としては、分散剤とバインダーとを別々のポリマーにする事も、単独のポリマーを兼用する事もできる。好ましい使用量はフォトクロミック化合物（重量部）に対し、0.01ないし200重量部程度、特に0.1ないし10重量部程度である。更に、本発明のフォトクロミック化合物を含む組成物を安定にするために、高分子化合物を上記親水性ポリマーと併用すること

は好ましい。【0028】特に、変性PVAは好ましい。中でもビニールアルコールとビニルエステルのランダム又はブロック共重合体の末端をデシルチオ基の様な疎水性基で変性したものが好都合に用いられる。これらの親水性ポリマーは単独で用いることもできるが、他の親水性ポリマーと2種以上を混合して用いることもできる。上記親水性ポリマーとしては、350nm、より好ましくは320nmより長波に吸収を有しないポリマーが有用である。

【0029】本発明の組成物をマイクロカプセル化して用いる場合には、通常のカプセル化方法が好都合に用いられる。これらについては、本発明者らがすでに文献として纏めており、そこに記載の手法が好都合に利用できる。例えば、イメージング用有機材料、ぶんしん出版、東京、1993、第4章を参照。中でも、ポリイソシアナートをを用いたポリウレタ／ウレタンを壁剤とする合成高分子によるカプセルを用いるとフォトクロミック化合物の安定性、発色性、ハンドリング適性などから好都合である。上述の感光性組成物を基体上に坦持する方法の（1）及び（4）において用いる有機溶剤としては、（2）の方法で記載した高沸点有機溶媒と低沸点有機溶媒の両方を用いることもできる。

【0030】上述の感光性組成物を基体上に坦持する方法の（3）について述べる。この方法において用いる高沸点有機溶媒は、上記（2）で記載した高沸点有機溶媒をもちいることができる。可塑剤として知られている化合物は入手が容易で取り扱いやすい利点がある。また、疎水性ポリマーとしては、例えば、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルフォルマール樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレンアクリル酸共重合体、塩化

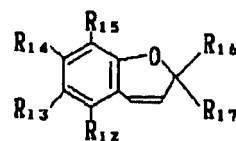
ビニル樹脂、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸エステルメタクリル酸エステル共重合体、ポリエステル樹脂、酢酸ビニル塩化ビニル共重合体、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン、スチレンアクリル酸エステル共重合体、スチレンメタクリル酸エステル共重合体、ポリスルホン、フェノキシ樹脂、スチレンブタジエン共重合体、シリコン樹脂等が挙げられる。

【0031】本発明のフォトクロミック化合物は、2種以上用いてもよい。また他の骨格のフォトクロミック化合物と併用してもよい。本発明のフォトクロミック化合物は、主として、青～シアンに発色するもので、黄～オレンジおよび／または赤～マゼンタに発色するフォトクロミック化合物と併用すると、グレー、グリーン、ブラウンなどの好ましい色に着色する感光性組成物が得られる。特に下記一般式（3）で表わされる化合物との併用が好ましい。

【0032】

【化10】

一般式（3）

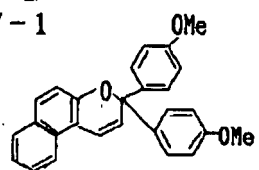


【0033】式中、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} は、それぞれ水素原子又は上記X、 X_1 、Y又は Y_1 により形成される環上の置換基の中から選ばれる。更に、これらは隣接位置で相互に環化して、5～8員の非金属原子からなる飽和又は不飽和の環を形成してもよい。特に縮環していてもよい芳香環の場合が好ましい。例えば、シクロヘキセン、シクロペンテン、アズレン、ベンゼン、ナフタレン、ピリジン、ピリミジン、キノリン、イミダゾール、フラン、チオフェン、ベンズイミダゾール、ナフトチオフェン、ナフトピラン、ピレン、アンスラセン、ナフトキノリンなどの環状構造が一例として挙げられる。 R_{16} および R_{17} は、それぞれアルキル基（好ましくはC₁～C₁₅）、アリール基（ベンゼン、ナフタレン、ピレン、アンスラセンなど）、ヘテロ環基（ピリジン、キノリン、イミダゾール、フラン、チオフェン、ベンズイミダゾール、ナフトチオフェン、ナフトピラン、ナフトキノリンなど）が挙げられる。これらは R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} で記載の置換基（環状構造も含む）により置換されてもよい。 R_{16} と R_{17} は互いに結合して環形成をしてもよい。 R_{16} と R_{17} が結合する場合、酸素原子、ケトン基、メチレン基を介する結合、又は単結合による。以下に一般式（3）で表わされる化合物の具体例を示す。

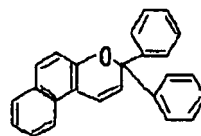
【0034】

【化11】

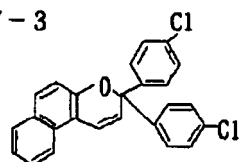
¹⁷
Y-1



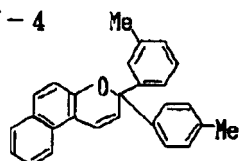
Y-2



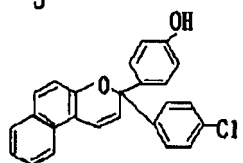
Y-3



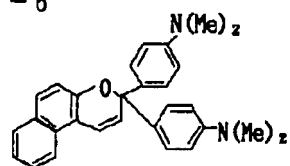
Y-4



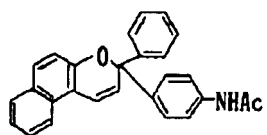
Y-5



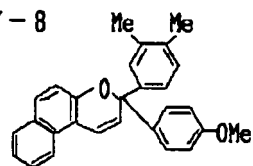
Y-6



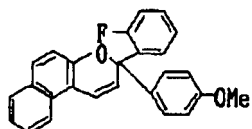
Y-7



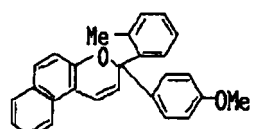
Y-8



Y-9

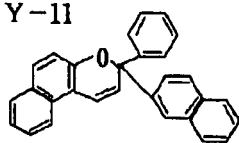


Y-10

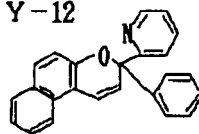


[0035]

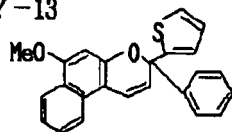
[化12]

19
Y-11

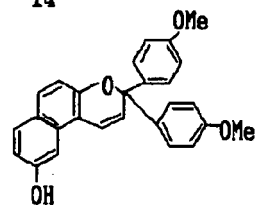
Y-12



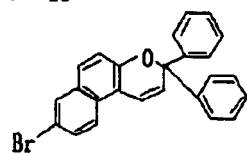
Y-13



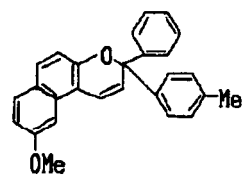
Y-14



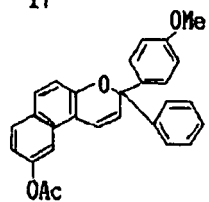
Y-15



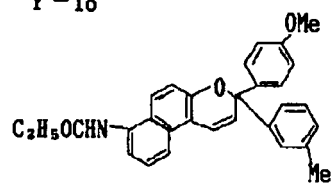
Y-16



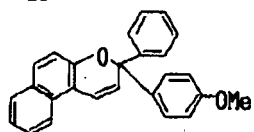
Y-17



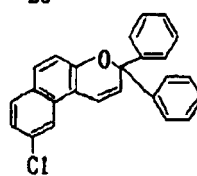
Y-18

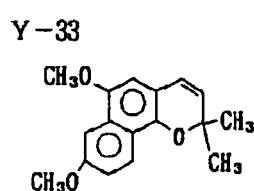
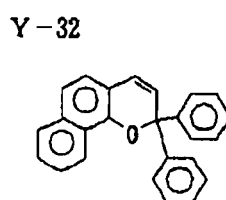
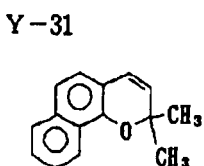
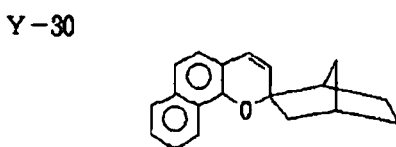
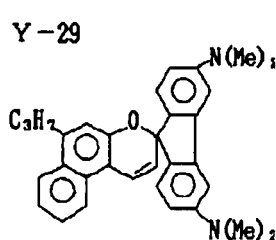
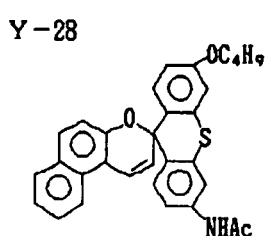
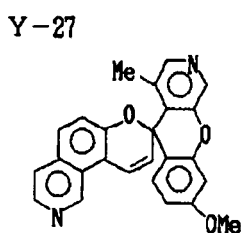
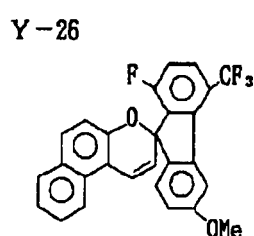
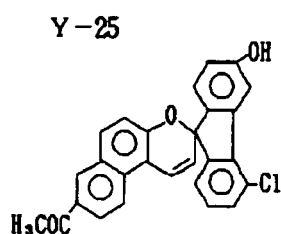
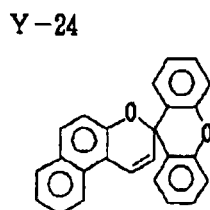
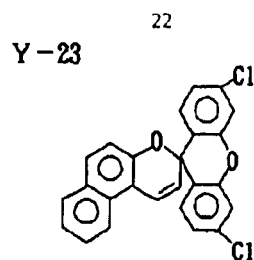
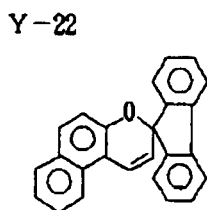
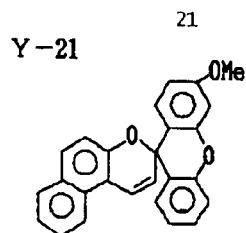


Y-19



Y-20





【0037】本発明のフォトクロミックな感光性組成物には、各種の添加剤、例えば、有機亜鉛塩（特に油性サリチル酸誘導体の亜鉛塩、例えば3, 5-ジ- α -メチルベンジルサリチル酸亜鉛、3, 5-ジ- α , α -ジメチルベンジルサリチル酸亜鉛等。その他の具体例は特願平7-254884に記載されている）、光重合開始剤、光硬化性化合物、ビニルモノマー、Niに代表される一重項酸素クエンチャー、ニトロキシラジカル化合物など、紫外線吸収剤、三重項消光剤、ラジカルスカベンジャー、酸化防止剤、低粘度化剤、消色促進剤、発色促進剤、安定化剤、HALS、酸化剤或いは還元剤などから選ばれた各種の素材を目的に応じて適量含有させることができる。本発明に用いるフォトクロミック化合物、及

び有機溶剤はそれぞれ2種類以上を混合して用いることができる。本発明のフォトクロミック化合物を含有する感光層は異なる色に発色する2層以上の層より構成することもできる。

【0038】これらの層には、膜質、カーリング特性を改良するために、重合体ラテックスを含有させることもできる。本発明に用いることができる重合体ラテックスを構成する単体としては、例えば、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、クロトン酸エステル、ビニルエステル、マレイン酸ジエステル、フマル酸ジエステル、イタコン酸ジエステル、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、ビニルエーテル類、スチレン類等が挙げられる。

【0039】これらの単量体により構成される重合体は、ガラス転移点が40℃以下が好ましい。単独重合体でも共重合体でもよい。好ましくは、アクリル酸エステル類、アクリル酸エステル類とメタクリル酸エステル類との共重合体、及びアクリル酸エステル類とアクリル酸又はメタクリル酸との共重合体である。

【0040】エチレン系単量体のラジカル重合は、すでに良く知られている。例えば、開始剤の使用法は、F. A. Bovey 著「Emulsion Polymerization」Interscience Publishers Inc. New York 発行1955年第59〜第93頁に記載されている。

【0041】乳化剤としては、界面活性をもつ化合物が用いられ、好ましくは石鹸、スルホネート、フォスフェート及びサルフェート、カチオン化合物、両性化合物及び高分子保護コロイド等が挙げられる。これらの例および使用法は、Belgische Chemische Industrie 第28巻第16〜第20頁（1963年）等に記載されている。

【0042】本発明では特にガラス転移点20℃以下の重合体のラテックスが好ましい。重合体ラテックスの具体例を以下に記載するが、本発明はこれらに限定されるものではない。ポリエチルアクリレート、ポリプロピルアクリレート、ポリエチルキシエチルアクリレート、プロピルアクリレート／スチレン共重合体、エチルアクリレート／スチレン共重合体、プロピルアクリレート／アクリル酸（95：5）共重合体、ポリブチルアクリレート、ポリフェノキシエチルアクリレート、ポリジエチレングリコールモノアクリレートメチルエーテル、ノナエチレングリコールメタクリレートメチルエーテルポリマー、プロピルアクリレート／メタクリル酸（95：5）共重合体、エチルヘキシルアクリレート／ジアセトンアクリルアミド共重合体、メチルアクリレート／ブチルメタクリレート共重合体、ヘキシルメタクリレート／メタクリル酸（9：1）共重合体などがある。

【0043】これらの塗布層の上（最外層）に、保護層を設けることは有用である。保護層に用いる素材としては、親水性ポリマー及び疎水性ポリマー或いはラテックス等を用いることができる。該親水性ポリマー及びラテックスとしては、前述の分散媒体としての親水性ポリマー及び重合体ラテックスを用いることができる。疎水性ポリマーとしては、ポリビニルブチラル樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、塩化ビニル樹脂、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸エステル-メタクリル酸エステル共重合体、ポリエステル樹脂、酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体、ポリカーボネート樹脂、スチレン-無水マレイミド共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、クロロスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリオレフィン、ポリイミド等を挙げることができる。又、シランカップリング剤等の有機物質、ω-トリコサン酸、ジオクタデシルジメチルアンモニウム

クロライド及びステアリン酸メチルなどのラングミュアー・プロジェクト法（LB法）により形成される累積膜も用いることができる。アルミニウムなどの金属蒸着膜も差し支えない。該保護層に用いる素材は、先に述べた様に好ましくは350nm、より好ましくは320nmより長波に吸収を有しないものが有用である。

【0044】本発明のフォトクロミック化合物を含む感光層の厚さは、目的にもよるが、150μ以下程度、特に20μ以下であることが望ましく、2〜6層に積層されていてもよい。該保護層の塗布膜の厚さは、10μ以下、特に5μ以下が望ましい。

【0045】必要により用いる硬膜剤としては、米国特許第4,678,739号第41欄、特開昭59-116655号、同62-245261号、同61-18942号、特開昭62-234157号等に記載の硬膜剤が挙げられる。より具体的には、アルデヒド系硬膜剤（ホルムアルデヒドなど）、アジリジン系硬膜剤、エポキシ系硬膜剤、ビニルスルホン系硬膜剤（N, N'-エチレン-ビス（ビニルスルホンアセタミド）エタンなど）、N-メチロール系硬膜剤（ジメチロール尿素など）、あるいは高分子硬膜剤などに記載の化合物が挙げられる。上記硬膜剤のうちで、塗布性（即ち、塗布液の溶解経時安定性及び塗布時の隣接層との反応性など）及び膜質（生サンプルの経時安定性及び硬膜性など）及びの観点より、エポキシ系硬膜剤が特に好ましい。エポキシ系硬膜剤としては、具体的には特開昭62-91942号記載の硬膜剤を挙げることができる。

【0046】本発明の組成物ないし要素の用途としては、印刷物、染料、転写剤、サングラス、保護メガネ、光記録材料、調光材料、調光フィルター、表示材料、インテリア用品、玩具、光量計、衣服、化粧品、筆記具などが挙げられるが、UV光を含む太陽光の強さに迅速に対応して、発色量をコントロールする調光フィルター或いはサングラスなどの用途に特に有用である。調光フィルターとしてカメラに用いる場合、しばりおよび／またはシャッタースピードの調節機構のないカメラに用いることが特に好ましい。

【0047】本発明の感光性組成物はプラスチックレンズの形態で用いることもできる。既に染料を用いて射出成形したプラスチックレンズが良く知られており、それらの手法を差し支えなく用いることが出来る。ジアリルエーテルや（メタ）アクリレートに誘導されたフォトクロミック化合物をプラスチックレンズ用モノマーとして知られているメチルメタクリレートやエチレングリコールジアリルエーテルなどと共重合しこれをレンズに成形する手法或いは、ポリメチルメタクリレートやポリエチレングリコールジアリルエーテルなどに本発明の特定の組み合わせの感光性組成物を混合し射出成形する方法更には、プラスチックレンズに成形した物にフォトクロミック化合物の組成物を漬ける方法などの手法が用いられ

る。

【0048】プラスチックとしては透明であれば良く、ポリメチルメタクリレート、エチレングリコールジアリルエーテルポリマー、トリアセチルセルロース、ポリエチレンシクロヘキサン-1,4-ジカルボキシレート、PET、PBTあるいはこれらの混合物乃至積層物が用いられる。これらの成形に際しては、プラスチックレンズ乃至サングラスの分野で良く知られている手法や処理条件が用いられる。例えば、染料を併用して濃度色調にバラエティを持たせること、保護層を設けて耐久性を向上させること、反射防止膜を設けること、安定剤を併用する事などの手法が用いられる。例えば保護層としては、ポリビニルアルコールの様なポリマー若しくはこれらの硬膜物、ポリシロキサン架橋物、金属蒸着膜などがその一例である。

【0049】本発明に用いられる基体としては、先に挙げた用途に応じて色々なものが選べるが、具体的には、金属、陶磁器、繊維、木材、合成樹脂、ガラス或いは各種のプラスチックフィルム、プラスチックレンズなどが利用できる。加工性、重量、強度及び透明性などを兼ね備えている点で、プラスチック製品が好ましい。例えば、ジエチレングリコールビスアクリルカーボネート、ポリメタアクリル酸メチル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ポリカーボネート、ポリウレタン、ナイロン、トリアセチルセルロース、ポリアクリレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリオレフィン、ポリイミド等或いはこれら複数乃至ガラスとの積層材料は有効に利用できる。該フォトリソミック化合物をメガネ或いはカメラ（特に高感度レンズ付フィルム）などの調光材料として用いる場合には透明な基体が特に好ましい。

【0050】本発明の感光性層及び保護層は、蒸着法、カーテンコート、ブレードコート、スピンコート、ディップコート、エクストルージョンコートなどの任意の塗布方法により基体上に薄層として形成できる。更に必要ならば米国特許第2761791号、同837095号に記載されている方法により2層又はそれ以上の層を同時に塗布することもできる。

【0051】本発明のフォトリソミック化合物を担持した感光性組成物は、UV光の照射を受けていない時は安定に無色であるが、一旦UV光を含む光の照射を受けると直ちに発色する。光源がUV光でも太陽光でも、室温でも低温でも同様である。更に照射を止めると、速やかに無色化する利点がある。これらの着色と無色化を安定にかつ耐久性良く繰り返す。

【0052】

【実施例】次に本発明を実施例に基づき更に詳しく説明する。

実施例1 C-1の合成

1, 3, 3-トリメチル-2-メチレンインドリン3, 50

5g (0.02モル)、1-ニトロソ-3-フェニルカルバモイル-2-ナフトール5.8g (0.02モル) およびエタノール1000mlを窒素気流下、3時間還流した。反応混合物より溶媒を留去した後、クロロホルムを展開溶媒とするシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、目的とするC-1を6.6g (収率74%)得た。

【0053】実施例2 C-3の合成

1, 3, 3-トリエチル-5-メチル-2-メチレンインドリン4.6g (0.02モル)、1-ニトロソ-3-イソアミルカルバモイル-2-ナフトール5.7g (0.02モル) およびエタノール800mlより実施例1と同様にしてC-3を7.2g (収率72%)得た。

【0054】実施例3 C-8の合成

3, 3-ジメチル-1-ブロビル-2-メチレンインドリン4.0g (0.02モル)、1-ニトロソ-3-アセチルアミノ-2-ナフトール4.6g (0.02モル) およびエタノール500mlより実施例1と同様にして、C-8を4.1g (収率50%)得た。

【0055】実施例4 C-15の合成

3, 3-ジメチル-1-イソアミルカルバモイルメチル-2-メチレンインドリン5.7g (0.02モル)、1-ニトロソ-2-ナフトール3.5g (0.02モル) およびエタノール500mlより実施例1と同様にして、C-15を4.8g (収率54%)得た。

【0056】実施例5 C-18の合成

1-ブチル-2, 3, 3-トリメチルベンズ[e]インドリウムヨウ素塩7.9g (0.02モル)、1-ニトロソ-3-フェニルカルバモイル-2-ナフトール5.8g (0.02モル)、トリエチルアミン2.0g (0.02モル) およびエタノール1000mlより実施例1と同様にして、C-18を6.3g (収率58%)得た。

【0057】実施例6 C-27の合成

1-ブチル-2, 3, 3-トリメチルベンズ[e]インドリウムヨウ素塩7.9g (0.02モル)、2-エチルカルバモイル-4-メトキシ-6-ニトロソフェノール4.5g (0.02モル)、トリエチルアミン2.0g (0.02モル) およびエタノール500mlより実施例1と同様にしてC-27を3.2g (収率35%)得た。

【0058】実施例7

〔フォトリソミック化合物乳化物、塗布用感光性組成物(1)の調製〕フォトリソミック化合物として、C-10.1gを高沸点有機溶媒として、イソプロピル化トリフェニルフォスフェート0.2g、酢酸エチル0.4gに溶解して、油相(A)とした。石灰処理ゼラチンの10%水溶液2gに界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸の5%水溶液を0.2cc加水相(B)とした。この油相と水相を混合し、ミニホモジナイザーにて

10000 rpm にて5分間乳化分散した。この乳化分散物に水3ccと14%ゼラチン水溶液を2g添加して、塗布用感光性組成物(1)を調製した。

【0061】

【表1】

【0059】〔フォトリソミック感光材料101の作製〕上記感光性組成物(1)を100 μ m厚のポリエチレンテレフタレートフィルム上に、ウェット膜厚65 μ mとなるように塗布し40℃にて乾燥した。次にこの上に、ゼラチン保護層を乾燥膜厚1 μ mとなるようにロッドコート法により塗設し、フォトリソミックな感光材料101を作製した。

10

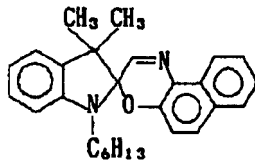
〔フォトリソミック感光材料102~109および比較材料(1)、(2)の作製〕感光材料101において、フォトリソミック化合物、高沸点溶剤を表1の如くする以外は感光材料101と同様にして、感光材料102~109および比較材料(1)、(2)を作成した。比較材料(1)、(2)に用いた公知のフォトリソミック化合物はH-1、H-2である。

【0060】

【化14】

H-1

20



H-2

30

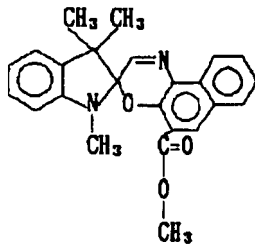


表1

感光材料 番 号	フォトクロミッ ク 化 合 物	高沸点有機溶剤	発 色 濃 度
101	C-1	イソプロピル化トリフェニルフォスフェート	1.50
102	C-2	同 上	1.47
103	C-3	N-ブチルベンゼンスルホンアミド	1.51
104	C-5	同 上	1.42
105	C-8	N, N-ジエチルデカソニアミド	0.52
106	C-16	イソプロピル化トリフェニルフォスフェート	1.53
107	C-18	同 上	1.64
108	C-21	同 上	1.62
109	C-27	N-ブチルベンゼンスルホンアミド	0.54
比較材料(1)	H-1	同 上	0.16
“ (2)	H-2	イソプロピル化トリフェニルフォスフェート	0.18

【0062】〔発色、消色試験〕感光材料101～109および比較材料(1)、(2)を40℃にてレミントン社製レミントン日焼け器、モデルTF-1でUV光を30秒間照射したところ、ブルー～シアンに発色した。その時の λ_{max} の濃度をユニオン技研のMCPD100で測定した結果を表1に記した。照射をやめたところ、いずれもすみやかに消色した。これらの結果から明らかなように本発明のフォトクロミック化合物を含む材料は公知のフォトクロミック化合物を含む比較材料よりも発色濃度が高いことが判る。

【0063】実施例8

〔フォトクロミック感光材料201の作製〕フォトクロミック化合物C-1 0.1g、エチレン・酢酸ビニル

共重合体2gをシクロヘキサン／酢酸エチル＝50／50の混合溶媒20mlに溶解し、100 μ mポリエチレンテレフタレートフィルム上に乾燥膜厚7 μ mとなるように塗設し、フォトクロミックな感光材料201を作製した。

〔フォトクロミック感光材料202～209および比較材料(3)、(4)の作製〕感光材料201において、フォトクロミック化合物を表2の如くする以外は感光材料201と同様にして、感光材料202～209および比較材料(3)、(4)を作製した。なお、比較材料(3)、(4)の化合物は前記と同様H-1、H-2を用いた。

【0064】

【表2】

表2

感光材料番号	フォトクロミック化合物	発色濃度
201	C-1	0.25
202	C-2	0.23
203	C-3	0.24
204	C-5	0.20
205	C-8	0.11
206	C-16	0.27
207	C-18	0.29
208	C-21	0.29
209	C-27	0.10
比較材料(3)	H-1	0.02
比較材料(4)	H-2	0.03

【0065】〔発色、消色試験〕感光材料201～209および比較材料(3)、(4)を実施例7と同様に40℃にて、UV光を30秒間照射した時の濃度を表2に記した。照射をやめたところ、いずれもすみやかに消色した。これらの結果から明かなように①本発明のフォトクロミック化合物を含む材料は公知のフォトクロミック化合物を含む材料よりも発色濃度が高い②乳化塗布した材料の方が溶剤塗布した材料よりも発色濃度が高い(表1と表2の比較)ことが判る。

【0066】実施例9

〔フォトクロミック感光材料301の作製〕フォトクロミック化合物C-1 0.1gおよびポリビニルブチラール(デンカ製BLS)2gをシクロヘキサン/酢酸エチル=50/50の混合溶媒20mlに溶解し、100μmポリエチレンテレフタレートフィルム上に乾燥膜厚7μmとなるように塗設し、感光材料301を作製した。
〔フォトクロミック感光材料302～307の作製〕感*

*感光材料301において、フォトクロミック化合物C-1をC-4、C-5、C-7、C-12、C-20、C-34に置き換えた以外、感光材料301と同様にして、感光材料302～307を作製した。実施例7と同様に発色、消色試験を行なったところ、感光材料301～307いずれの材料も高濃度に発色し、照射をやめるとすみやかに消色した。

【0067】実施例10

〔フォトクロミック感光材料401～403の作製〕実施例9の感光材料301において、ポリビニルブチラールをポリエステル(日清紡製バイロン200)、ポリエステル(日清紡製バイロン590)又はポリビニルアセタール(積水化学工業製エスレックKX)に置き換えた以外、感光材料301と同様にして感光材料401～403を作製した。実施例9と同様に発色、消色試験を行なったところ、いずれの材料も高濃度に発色し、照射をやめるとすみやかに消色した。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

// C07D 513/10

識別記号

庁内整理番号

F I

C07D 513/10

技術表示箇所

(72)発明者 市嶋 靖司
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内